

**LIQUID CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP6172619  
**Publication date:** 1994-06-21  
**Inventor:** GOTO NORIAKI; NAKAMURA SEIICHI; INOUE SHUNEI  
**Applicant:** TORAY INDUSTRIES  
**Classification:**  
- international: C08L67/00; C08K3/00; C08K3/34; C08K7/06; C08K7/08  
- european:  
**Application number:** JP19920323478 19921202  
**Priority number(s):** JP19920323478 19921202

Report a data error here

**Abstract of JP6172619**

**PURPOSE:** To obtain the subject composition, excellent in thin-wall moldability, mechanical characteristics, heat resistance and dimensional accuracy, especially improved in plane impact strength and sliding properties and suitable as bearing members, etc., by blending a specific liquid crystal polyester with pitch-based carbon fiber. **CONSTITUTION:** The objective composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. liquid crystal polyester composed of units expressed by formula I and the formulas (O-R1-O) and (OC-R2-CO) or further (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O) (R1 is formula II, III, etc.; R2 is formula II, IV, etc.) in which the sum total of the units expressed by the formulas (O-R1-O) and (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O) is equimolar with the unit expressed by the formula (OC-R2-CO) with (B) 1-200 pts.wt. pitch-based carbon fiber having 3-18μm average fiber diameter and 1-10<3>μm average fiber length. Furthermore, the component (A) is obtained by subjecting, e.g. p-acetoxybenzoic acid and a diacyl compound of an aromatic dihydroxy compound such as 4,4'-diacetoxybiphenyl and an aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic acid to the deacetylating polycondensation.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172619

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	K K F	8933-4 J		
C 0 8 K 3/00	K J Q	7242-4 J		
3/34	K J S	7242-4 J		
7/06				
7/08				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-323478	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月2日	(72) 発明者	後藤 典明 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	中村 清一 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	井上 俊英 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 液晶性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】液晶ポリエステル (A) 100重量部に対して、平均繊維径が3～18  $\mu\text{m}$  および平均繊維長1～10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}$  のピッチ系炭素繊維 (B) 200重量部からなり、さらにグラファイト、チタン酸カリウム繊維、タルク、マイカ、ワラステナイトから選ばれた1種以上の充填剤0～60重量部を含有してなる液晶性樹脂組成物。

【効果】本発明の液晶性樹脂組成物は優れた機械的特性、耐熱性、薄肉成形性、寸法精度を有し、とりわけ摺動性および面衝撃強度が優れているので電気・電子部品、自動部品、音響部品、各種機械部品、特に摺動性が必要とされる軸受け部材として有用である。

1

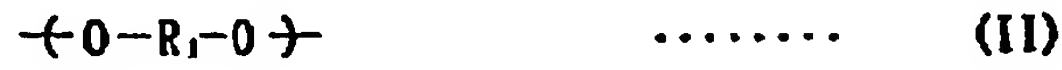
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造単位 (I)、(II)、(IV) または (I)、(II)、(III)、(IV) からなる液晶ポリエステル (A) 100 重量部に対して、平均繊維径が3 \*

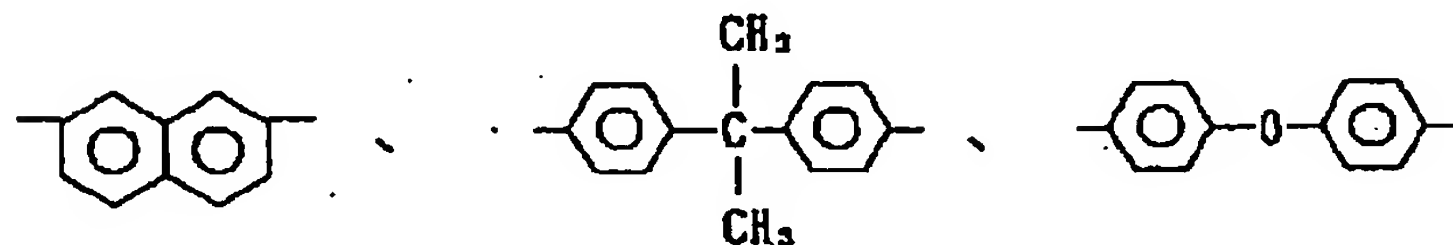
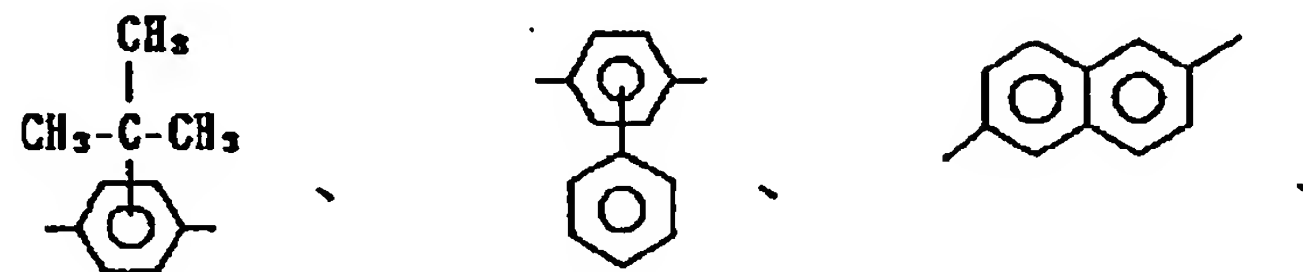
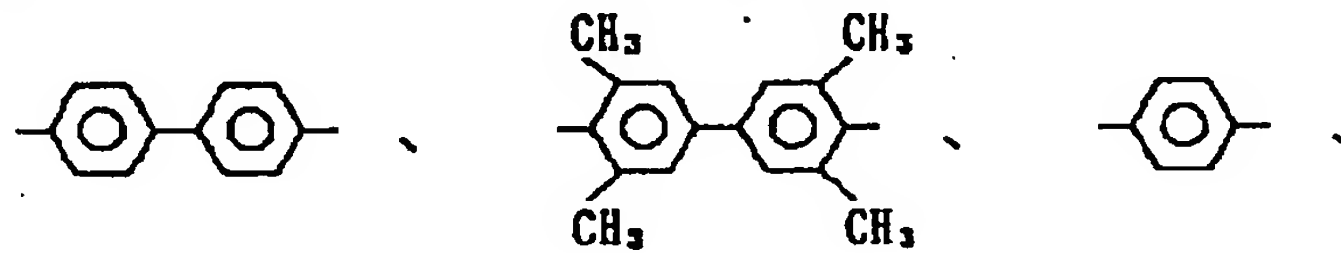
\* ~ 18  $\mu\text{m}$ 、平均繊維長が1 ~ 10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}$ のピッチ系炭素繊維 (B) 1 ~ 200 重量部からなる液晶性ポリエステル樹脂組成物。

【化1】



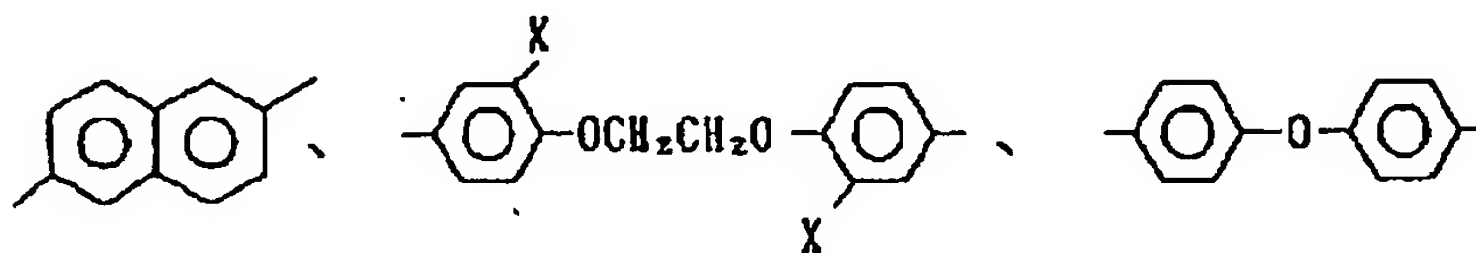
(ただし、式中のR<sub>1</sub> は

※ ※ 【化2】



から選ばれた1種以上の基を、R<sub>2</sub> は

★ ★ 【化3】



から選ばれた1種以上の基を示す。また式中のXは水素原子または塩素原子を示し、構造単位 [(II) + (III)] と構造単位 (IV) は実質的に等モルである。)

【請求項2】 請求項1記載の液晶性樹脂組成物100重量部に対して、平均粒径50  $\mu\text{m}$ 以下の、グラファイト、チタン酸カリウム繊維、タルク、マイカ、ワラストナイトから選ばれた1種以上の充填剤0 ~ 60重量部を含有せしめてなる液晶性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性、薄肉成形性、機械的特性、寸法精度が優れ、とりわけ摺動性が良好でかつ面衝撃強度の優れた成形品を与え得る液晶性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発され、市場に供されているが、なかでも特に

分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶ポリマが優れた機械的性質および成形性を有する点で注目されている。

【0003】異方性溶融相を形成する液晶ポリマとしてはたとえばp-ヒドロキシ安息香酸にポリエチレンテレフタレートと共重合した液晶ポリマ（特開昭49-72393号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と共重合した液晶ポリマ（特開昭54-77691号公報）、p-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸と共重合した液晶ポリマ（特公昭57-24407号公報）などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの液晶性ポリマは流動方向に直角の方向の機械的強度が低く、また成形収縮率が大きいなど、機械的異方性および寸法異方性が非常に大きいこと、また、液晶性ポリマは分子鎖が容易に配向してフィブリルを形成しやすいため動摩擦係数が大きく、耐摩耗性が不十分で、そのため用途によっては摺動性に問題があることなども知られている。これらの欠点を改良する方法としては例えば、特開昭61-285249号公報では歯車用として液晶性ポリマに繊維状充填剤およびグラファイトなどの固体潤滑剤を併用配合する試みがなされたが、機械的強度の向上効果はあるものの摺動性は必ずしも充分ではなかった。また、特開昭63-146959号公報には液晶性ポリマに、異方性を改良する目的でマイカ、タルク、グラファイトに代表される板状粉体を配合する方法が開示されているが摺動性については、未だ問題があり充分で\*

\*はなかった。特開平3-234759号公報には液晶性ポリマに、摺動性を改良する目的で炭素繊維と焼成フェノール樹脂を併用して配合する方法が開示されているが、樹脂および相手材の摩耗量や高PV値での摩耗量が減少しているものの、薄肉成形品においては、薄肉成形性が不十分であるばかりか、面衝撃強度が不十分であり、ケースやハウジング類などの用途においては液晶ポリマが使用できないなどの問題がある事が分かった。

【0005】よって本発明は上記の問題を解決し、薄肉成形性と機械的特性、耐熱性、寸法精度に優れ、とりわけ、面衝撃強度と摺動性が改良された液晶性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ピッチ系炭素繊維による摺動性と面衝撃性の効果が非常に顕著であることが分かり、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、下記構造単位(I)、(II)、(IV)または(I)、(II)、(III)、(IV)の液晶ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して、平均繊維径が3~18μm、平均繊維長が1~10<sup>3</sup>μmのピッチ系炭素繊維(B)1~200重量部からなる液晶性ポリエステル樹脂組成物であり、更にグラファイト、チタン酸カリウム繊維、タルク、マイカ、ワラステナイトから選ばれた1種以上の充填剤0~60重量部を含有してなる液晶性ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【化4】

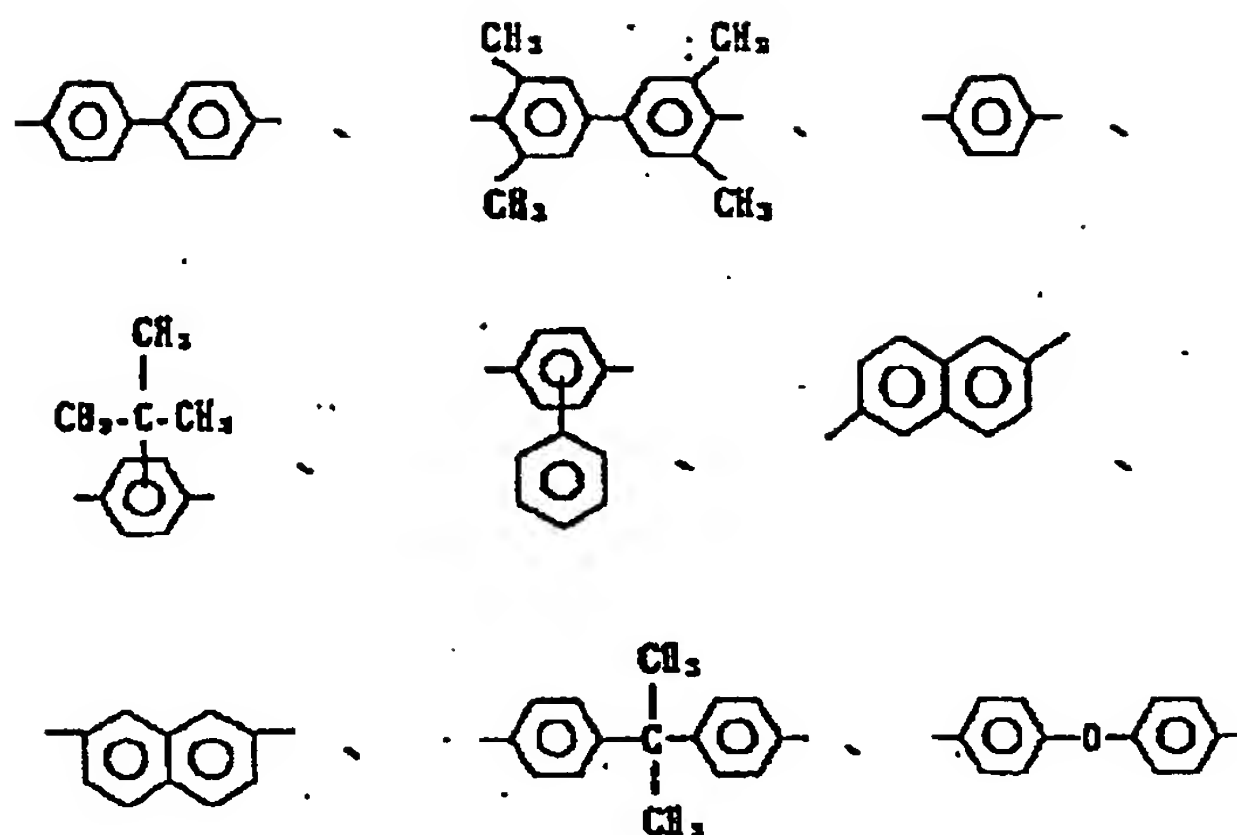


(ただし、式中のR<sub>1</sub>は

【化5】

5

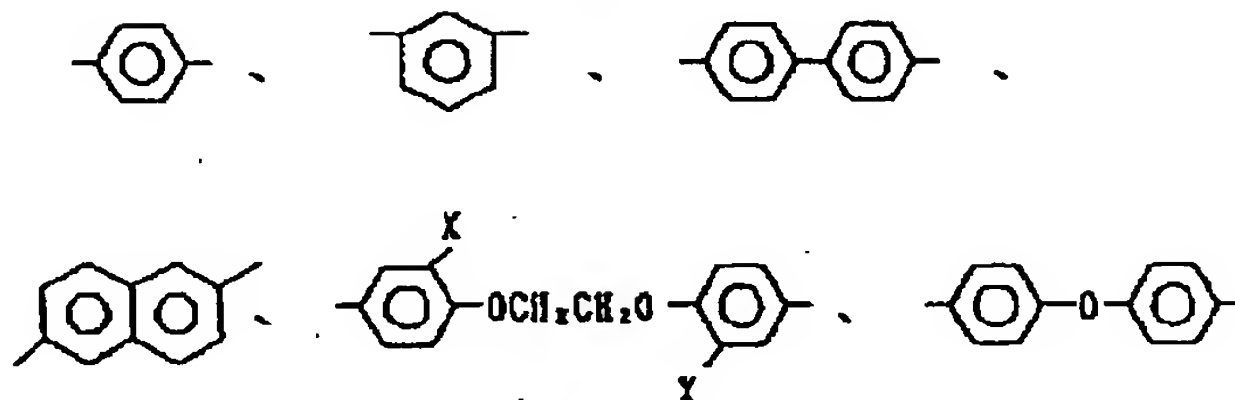
6



から選ばれた1種以上の基を、 $R_2$  は  
【0009】

\* 【化6】

\*



から選ばれた1種以上の基を示す。また式中のXは水素原子または塩素原子を示し、構造単位〔(II) + (III)〕と構造単位(IV)は実質的に等モルである。

【0010】本発明で用いられる液晶ポリエステルとは芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルであり、液晶ポリエステルの好ましい例としては、上記構造単位(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅳ)または(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)の構造単位からなるポリエステルである。

【0011】本発明における液晶ポリエステル(A)の上記構造単位(Ⅰ)は、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位を、上記構造単位(Ⅱ)は4,4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位を、上記構造単位(Ⅲ)は3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよびエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位(Ⅳ)はテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-

クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた一種以上の芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。

【0012】これらのうち $R_1$ が

【化7】



であり、 $R_2$ が

【化8】



であるものが特に好ましい。

【0013】本発明に好ましく使用できる液晶ポリエステルは、上記構造単位(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅳ)または(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)からなる共重合体であり、上記構造単位(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)および(Ⅳ)の共重合量は任意である。しかし、流動性と耐熱性の点から次の共重合量であることが好ましい。

【0014】すなわち、上記構造単位(Ⅲ)を含む場合は、耐熱性、難燃性および機械的特性の点から上記構造単位〔(Ⅰ) + (Ⅱ)〕は〔(Ⅰ) + (Ⅱ) + (Ⅲ)〕の60~95モル%であることが好ましく、82~92モル%であることがより好ましい。また、構造単位(Ⅲ)は〔(Ⅰ) + (Ⅱ) + (Ⅲ)〕の40~50モル%が好ましく、18~8モル%がより好ましい。ま



た、構造単位 (I) / (II) のモル比は 75 / 25 ~ 95 / 5 であることが好ましく、より好ましくは 78 / 22 ~ 93 / 7 である。また、構造単位 (IV) は実質的に構造単位 [(II) + (III)] と等モルである。

【0015】一方、上記構造単位 (III) を含まない場合は流動性の点から上記構造単位 (I) は [(I) + (II)] の 40 ~ 90 モル% であることが好ましく、60 ~ 88 モル% であることが特に好ましく、構造単位 (IV) は構造単位 (II) と実質的に等モルである。

【0016】なお、本発明で使用する液晶ポリエステル (A) を重縮合する際には上記構造単位 (I) ~ (IV) を構成する成分以外に 3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよび m-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸、p-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸および芳香族イミド化合物などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0017】本発明において好ましく使用できる上記液晶ポリエステルの製造方法は、特に制限はなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

【0018】例えば、上記で好ましく用いられる液晶ポリエステルの製造方法において、上記構造単位 (III) を含む場合は (3) の製造方法が好ましく挙げられる。

【0019】(1) p-アセトキシ安息香酸、および 4, 4'-ジアセトキシビフェニル、パラアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化合物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0020】(2) p-ヒドロキシ安息香酸、および 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重合によって製造する方法。

【0021】(3) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス (β-ヒドロキシエチル) テレフタレートなどの芳香族ジカルボン酸のビス (β-ヒドロキシエチル) エステルの存在下で (1) または (2) の方法により製造する方法。

【0022】これらの重縮合反応は無触媒でも進行する

が、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸ナトリウムおよび酢酸カリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウム等の金属化合物を添加した方が好ましいときもある。

【0023】本発明において好ましく使用できる上記液晶ポリエステルは、ペンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能なものもあり、その際には 0.1 g/dl の濃度で 60℃ で測定した値で 0.5 dl/g 以上が好ましく、特に上記構造単位 (III) を含む場合は、1.0 ~ 3.0 dl/g が好ましく、上記構造単位 (III) を含まない場合は 2.0 ~ 10 dl/g が好ましい。

【0024】また、本発明における液晶ポリエステルの熔融粘度は 10 ~ 20, 000 ポイズが好ましく、特に 20 ~ 10, 000 ポイズがより好ましい。

【0025】なお、この熔融粘度は融点 (T<sub>m</sub>) + 10℃ の条件で、ずり速度 1, 000 (1/秒) の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0026】ここで、融点 (T<sub>m</sub>) とは示差走査熱量計により、20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度 T<sub>m1</sub> の観測後 T<sub>m1</sub> + 20℃ の温度まで昇温し、同温度で 5 分間保持した後 20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却する。再度 20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度をいう。

【0027】本発明の液晶性樹脂組成物に使用するピッチ系炭素繊維 (B) としては、一般に平均分子量が 200 ~ 3000 程度の石油アスファルト、コールタールピッチ、PVC ピッチのものが好ましく使用でき、コールタールピッチがより好ましく使用される。ここで、通常使用されているピッチ系以外の炭素繊維としては、PAN 系およびレーヨン系炭素繊維が知られているが、これらは相手材特にアルミ等の柔らかい金属を用いる場合に、金属表面を激しく傷付けるとともに樹脂の摩耗量も多くなり、好ましくない。これに対して本発明のピッチ系炭素繊維は、相手材を傷つけることなくまた樹脂の摩耗量も僅少である。

【0028】また、本発明で用いる液晶ポリエステル (A) とピッチ系炭素繊維を組合せることにより、面衝撃強度、薄肉成形性に優れた組成物が得られるのである。

【0029】さらに、ピッチ系炭素繊維 (B) はその表面が酸化処理されたものが好ましく、さらに、エポキシ系、ウレタン系、アクリル系などの被覆あるいは収束剤で処理されていることが好ましく、エポキシ系が特に好ましい。またシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他表面処理剤で処理されていることが好ましく、エポキシシラン、アミノシラン系のカップリング剤が特に好ましい。

【0030】本発明の液晶性樹脂組成物の製造に用いるピッチ系炭素繊維 (B) の平均繊維径は 3 ~ 18 μm、

繊維長は $1 \sim 10^3 \mu\text{m}$ のものが好ましく、更に好ましくは繊維長 $100 \sim 400 \mu\text{m}$ である。充填量は液晶性ポリエステル100重量部に対して $1 \sim 60$ 重量部、好ましくは $2 \sim 40$ 重量部である。ピッチ系炭素繊維の平均繊維径が $3 \mu\text{m}$ 未満では、成形品の機械的特性の異方性が大きく、機械的強度も低下し、特に、面衝撃強度が不十分となりケースやハウジング類などの広い面を有する成形品には使用できず好ましくない。一方、 $18 \mu\text{m}$ より大きいと成形時の流動性や成形品の外観が損なわれるため、いずれの場合も好ましくない。本発明の液晶性樹脂組成物はさらに他の充填剤を配合することにより、さらに面衝撃強度などの機械的性質および摺動特性を向上させることができる。他の充填剤としては、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、石コウ繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミックス繊維、ポロンウイスカ繊維、マイカ、グラファイト、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、ワラストナイト、酸化チタン、等の繊維状、粉状、粒状あるいは板状の無機フィラーが挙げられるが、チタン酸カリウム繊維、グラファイト、タルク、ワラストナイトが好ましく、特に好ましくは、グラファイト、チタン酸カリウム繊維である。

【0031】本発明の液晶性樹脂組成物に使用する充填剤の添加量は、 $0 \sim 60$ 重量部、特に $1 \sim 40$ 重量部が機械的強度の点で好ましい。

【0032】さらに、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニグロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0033】本発明の液晶性樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではないが例えば、以下の方法による熔融混練法を適用することが推奨される。

【0034】（1）液晶ポリエステル（A）とピッチ系炭素繊維（B）および充填剤（C）を熔融混練し組成物とする際に、2軸押出機を使用し、液晶ポリエステル（A）、ピッチ系炭素繊維（B）、充填剤（C）の順に、逐次かつ連続的に該押出機に供給する方法により製造する。具体的には、2軸押出機の原料投入口からノズル部の間の任意の位置にさらに別の投入口を設け、半溶

融状態または熔融状態の液晶ポリエステル（A）にピッチ系炭素繊維（B）および充填剤（C）が連続的に供給されるようにする。（2）液晶ポリエステル（A）の融点（ $T_m$ ） $-30^\circ\text{C}$ 以上から融点（ $T_m$ ） $+30^\circ\text{C}$ 以下の温度で熔融混練して組成物とする。

【0035】上記（1）～（2）の方法の少なくとも1つを採用することは、本発明の組成物の製造を容易にする。従って、本発明の組成物は、かくなる特殊技術により、極めて容易に製造されるということができる。

【0036】かくして得られる本発明の液晶性樹脂組成物は射出成形、押出成形、ブロー成形などの通常の成形方法により優れた耐熱性、成形性、機械的特性、表面外観を有し、とりわけ異方性の小さい機械的特性を有する三次元成形品、シート、容器、パイプなどに加工することが可能であり、各種ギャー、センサー、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケーススイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク、コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品；オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄器具、オイルレス軸受け、船尾軸受け、水中軸受けなどの各種軸受け、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品；顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計、などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースベンサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキパット摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュートリビュター、スタータースイッチ、スター

ターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの自動車・車両関連部品、その他各種用途に有用である。

【0037】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに説明する。

【0038】参考例1

留出管、攪拌翼を備えた反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸994.5重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル125.7重量部、テレフタル酸112.1重量部、固有粘度が約0.6のポリエチレンテレフタレート216.2重量部および無水酢酸960.2重量部を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。まず窒素雰囲気下130~150℃で4時間反応させた後、250℃まで昇温し、さらに250℃で反応を続けた。系内温度を320℃まで昇温させた後、系内を0.3mmHgまで減圧し、重縮合を完結させた。上記の反応の結果、ベージュ色の樹脂(A-1)が得られた。また、このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台にのせ、昇温して光学異方性の確認を行った結果、液晶開始温度は294℃であり、良好な光学異方性を示した。このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定したところ、Tmは314℃であった。なお、このポリマの対数粘度は1.82dl/gであり、熔融粘度は324℃、ずり速度1000(1/秒)で520ポイズと流動性が極めて良好であった。

【0039】参考例2

留出管、攪拌機を備えた反応容器にp-ヒドロキシ安息香酸994重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル223重量部、2,6-ジアセトキシナフタレン147重量部、テレフタル酸299重量部および無水酢酸1077重量部を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行った。まず、窒素ガス雰囲気下に100~250℃で6時間、250~330℃で2.0時間反応させた後、330℃、2時間で0.5mmHgに減圧し、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、ベージュ色の樹脂(A-2)を得た。また、このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台にのせ、昇温して光学異方性の確認を行った結果、液晶開始温度は296℃であり、良好な光学異方性を示した。このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定したところ、Tmは323℃であった。なお、このポリマの対数粘度は4.86dl/gであり、熔融粘度は333℃、ずり速度1000(1/秒)で460ポ

イズと流動性が極めて良好であった。

【0040】参考例3

p-アセトキシ安息香酸1296重量部、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸414重量部を脱酢酸重合反応させ、ベージュ色の樹脂(A-3)を得た。また、このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台にのせ、昇温して光学異方性の確認を行った結果、液晶開始温度は296℃であった。このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定したところ、Tmは318℃であった。なお、このポリマの対数粘度は4.06dl/gであった。

【0041】参考例4

p-アセトキシ安息香酸1080重量部、固有粘度が約0.6のポリエチレンテレフタレート288重量部を脱酢酸重合反応させ、ベージュ色の樹脂(A-4)を得た。また、このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台にのせ、昇温して光学異方性の確認を行った結果、液晶開始温度は288℃であった。このポリマの融点をパーキンエルマー社製DSC-7型を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定したところ、Tmは292℃であった。なお、このポリマの対数粘度は0.62dl/gであった。

【0042】実施例1~8、比較例1~5

参考例1~3で得た液晶ポリエステル(A)、炭素繊維(B)および、充填剤(C)を310~325℃に設定した30mmφの2軸押出機を用いて、表1に示した配合量になるように供給し、熔融混練してペレタイズした。次に得られたペレットを住友ネスタル射出成形機プロマット(住友重機械工業(株)製)に供し、シリンダー温度325℃、金型温度90℃の条件で70×70×2(厚み)mmおよび30×30×3.2(厚み)mmの角板を成形した。上記70×70×2(厚み)mmの角板の流動方向に直角の方向(TD方向)の寸法を測定し、金型寸法からの収縮率すなわちTD方向の成形収縮率を求め、寸法精度の目安とした。また同角板を用いて、高速面衝撃機(島津製作所)に供し、面衝撃強度を測定した。結果を第1表に併せて示す。また、上記30×30×3.2(厚み)mmの角板を用い、スラスト摩耗試験機(鈴木式摩耗試験機)で次の条件で摩耗試験を行い、摺動性を評価した。

P=5kgf/cm<sup>2</sup>、V=20m/min

相手材:アルミニウム合金5056

また、薄肉成形性の評価として上記の成形機を用いて射出速度99%、射出圧力500kgf/cm<sup>2</sup>の条件で0.5mm厚×12.7mm幅の試験片の流動した長さ(棒流動長)を求めた。その結果を第1表に示す。

【0043】

【表1】



		液晶ポリエステル (A)		ビッチ系炭素繊維 (B)	充 填 剤 (C)		摺 動 特 性		面衝撃強度 (J)	寸法精度 TD方向の 成形収縮率 (%)
		種類	配合量 (重量部)	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	摩 耗 量 ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	樹 脂 割 アルミ5056割		
実 施 例	1	A-1	100	30	-	-	4	0.9	0.39	0.75
	2	A-1	100	10	-	-	13	0.1	0.42	0.80
	3	A-1	100	30	C-1	10	2	0.4	0.38	0.74
	4	A-1	100	10	C-1	30	10	0	0.41	0.69
	5	A-1	100	30	C-2	10	9	0.6	0.39	0.72
	6	A-1	100	10	C-2	30	7	0.1	0.40	0.70
	7	A-1	100	3	C-1	30	5	0	0.40	0.67
	8	A-2	100	10	C-2	30	10	0	0.39	0.66
比 較 例	1	A-3	100	30	-	-	19	2.0	0.44	0.76
	2	A-4	100	30	-	-	25	1.8	0.46	0.85
	3	A-4	100	30	C-1	10	18	1.7	0.42	0.77
	4	A-4	100	10	C-1	30	20	1.2	0.45	0.80
	5	A-4	100	10	C-2	30	22	1.5	0.43	0.82

注) C-1: グラスファイブ  
C-2: チタン酸カリウム繊維

【0044】

【発明の効果】本発明の液晶性樹脂組成物は優れた機械

的特性、耐熱性、薄肉成形性、寸法精度を有し、とりわけ摺動性と面衝撃強度が大巾に改良された材料である。